2/7/1 DIALOG(R) File 351: DERWENT WPI (c) 1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Image available 010191054 WPI Acd No: 95-092308/199513

Fire-resistant, stress cracking-resistant polycarbonate-ABS moulding materials - contain aromatic polycarbonate, polyvinyl copolymer, graft copolymer, mixt. of mono- and oligomeric phosphate(s), and fluorinated polyolefin

Patent Assignee: BAYER AG (FARB

Inventor: ALBERTS H; ECKEL T; OELLER M; WITTMANN D Number of Countries: 008 Number of Patents: 005

Patent Family: Patent No Kind Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week A2 19950301 EP 94112738 A 19940816 C08L-069/00 EP 640655 199513 B A1 19950302 DE 4328656 199514 Α 19930826 C08L-069/00 DE 4328656 A 19950328 JP 94218330 JP 7082466 19940822 C08L-069/00 199521 Α A3 19950524 EP 94112738 Α 19940816 C08L-069/00 199546 EP 640655 Α US 5672645 A 19970930 US 94290544 19940815 C08K-005/523 199745 19950818 US 95516899 A US 96764747 A 19961212

Priority Applications (No Type Date): DE 4328656 A 19930826 Cited Patents: 1.Jnl.Ref; EP 174493; EP 363608; EP 491986; EP 594021; JP 59202240

Patent Details:

Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

A2 G 13

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL

JP 7082466

US 5672645 8 Cont of US 94290544 US 95516899 Cont of

Abstract (Basic): EP 640655 A

Fire-resistant thermoplastic moulding materials contain (A) 40-98 pts. wt. aromatic polycarbonate, (B) 3-50 pts. wt. vinyl copolymer, (C) 0.5-40 pts. wt. graft copolymer, (D) 0.5-20 pts. wt. of a mixt. of (D1) 10-90 wt.% mono-phosphorus cpd. of formula (I) and (D2) 90-10 wt.% oligomeric phosphorus cpd. (II), and (E) 0.05-5 pts. wt. fluorinated polyolefin with a mean particle dia. of 0.05-1000mu, a density of 1.2-2.3 g/cm3 and a F content of 65-76 wt.5. In (I), R1-R3 = opt. halogenated 1-8C alkyl, 6-20C aryl or 7 1LC aralkyl; m, n = 0 or 1; F4-E7 = 1 8C alkyl, 5-6C cycloalkyl, 6-10C aryl or 7-12C aralkyl; n = 1-5; X = mono- or poly-nuclear 6-30C arylene.

Pref. amt. of polycarbonate (A) is 50-35 pts. wt.. (C) is obtd. by

graft copolymerisation of 5-95 pts. wt. of a mixt. of 50-95 pts. wt. styrene, alpha-methylstyrene, halogen- or alkyl-ring-substd. styrene

and/or (1.8C alkyl) (meth)acrylate and 5-50 pts. wt. (meth)acrylonitrile, (1-8C alkyl) (meth)acrylate, maleic anhydride and/or (1-4C alkyl) - or phenyl-N-substd. maleimide, on 5-95 pts. wt. rubber with a Tg of below -10deg.C, pref. a diene, acrylate, silicone or EPDM rubber. (D) is a synergistic mixt. of 12-40 wt.% (D1), pref.

ADVANTAGE - Frowides fire-resistant polynoming - ABS moulding materials with excellent stress cracking resistance and high impact strength, which are particluseful for the product thin walled



Flame resistant, thermoplastic moulding compounds containing A) 40 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate; B) 3 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer prepared from B.1) 50 to 98 parts by weight of styrene, alpha -methylstyrene, ring-substituted styrenes, 1-8C alkyl methacrylates, 1-8C alkyl acrylates or mixtures thereof and B.2) 50 to 2 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, 1-8C alkyl methacrylates, 1-8C alkyl acrylates, maleic anhydride, N-substituted maleimides and mixtures thereof; C) 0.5 to 40 parts by weight of a graft polymer prepared from C.1) 5 to 95 parts by weight of a mixture of C.1.1) 50 to 95 parts by weight of styrene, alpha -methylstyrene, halogen or methyl ring-substituted styrene, 1-8C alkyl methacrylate 1-8C alkyl acrylate, or mixtures of these compounds and C.1.2) 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, 1-8C alkyl methacrylates, C1-C8 alkyl acrylate, maleic anhydride, 1-4C alkyl or phenyl N-substituted maleimides or mixtures of these compounds on C.2) 5 to 95 parts by weight of a polymer with a glass transition temperature of below -10 deg. C. D) 0.5 to 20 parts by weight of a mixture of D.1) 14 to 40 wt. %, related to D), of a monophosphorus compound of the formula R1(O)nPO(O)nR3(O)nR2 (I), in which R1, R2 and R3 are independently phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl or pentabromophenyl n means 1 and D.2) 86 to 60 wt. %, related to D), of an oligomeric phosphorus compound of the formula R4-(O)n-PO(O)nR5-[O-X-O-PO(O)nR6]y-(O)n-R7 (II), in which R4, R5, R6, R7 are independently cresyl, phenyl xylenyl, propylphenyl or butylphenyl, or brominated or chlorinated derivatives thereof, n means 1, y has an average value of between 1 and 2, and x means a residue derived from resorcinol or hydroquinone, and E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 mu m, a density of 1.2 to 2.3 g/cm3 and a fluorine content of 65 to 76 wt. %.

Dwg.0/0
Derwent Class: A13; A23; E11
International Patent Class (Main): C08K-005/523; C08L-069/00
International Patent Class (Additional): B29C-045/00; B29C-051/08; C08K-005/51; C08L-025/00; C08L-027/12; C08L-033/06; C08L-051/00; H01B-003/42; C08L-025-02; C08L-027-12; C08L-051-04; C08L-069/00; C08L-085-02





Europäisches Patentamt **European Patent Office** Office européen des brevets



🖰 Veröffentlichungsnummer: 0 640 655 A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- Anmeldenummer. 94112738.3
- Anmeldetag: 16.08.94

(C08L69 00,25:02,51:04,27:12, 85:02)

- ① Priorităt: **26.08.93 DE 4328656**
- 🕘 Veröffentlichungstag der Anmeldung 01.03.95 Patentblatt 95/09
- 倒 Benannte Vertragsstaaten: DE ES FR GB IT NL
- Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

(1) Erfinder: Eckel, Thomas, Dr.

Pfauenstrasse 51

D-41540 Dormagen (DE)

Erfinder: Wittmann, Dieter, Dr.

Wolfskaul 4

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: Öller, Manfred, Dr.

Ringofenweg 60

D-47809 Krefeld (DE)

Erfinder: Alberts, Heinrich, Dr.

Schulstrasse 1a

D-51519 Odenthal (DE)

- Flammwidrige, spannungsrissbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.
- (i) Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend
 - A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats.
 - B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcoplymerisats
 - C) 0.5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats.
 - D) 0.5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus
 - D.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf D), einer Monophospherverbindung der Formel (I)

$$R^{1}-(0)_{n}-P^{-}(0)_{n}-R^{2}$$
 $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{m}$
 R^{3}

(I),

E) 0.05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0.05 bis 1000 µm. einer Dichte von 1.2 bis 2.3 g m² ubd einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-°。

Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidnige Polycarbonat-ABS-Formmassen, die durch eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligemeren Phosphorverbindung in der Spannungsrißbeständigkeit wesentlich verbessert sind

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfropfcopolymer. Monophosphatch und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend, allerdings körinen Defizite bei der Spannungshäbeständigkeit auftreten.

In US-P 5 030 675 werden flammwidtige thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat. ABS-Polymensat. Polyalkylenterephthalat sowie Moncphosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsnißbeständigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei heher thermischer Belastung wie z.B. dem Verarbeitungsprozess gegenüber.

Diphosphaté sind als Flammschutzadditve bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phesphorokichlorid. Diphenolen wie Hydrochinen oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyarriid oder Polycarbonat als Flammschutzmittel eingesetzt werden. In dieser Literaturstelle findet sich jedoch kein Hinweis auf eine verbesserte Spannungsrißbeständigkeit durch Zusatz des oligemeren Phosphats in Verbindung mit Polyalkylenterephthalaten zu Polycarbonat-Formmassen.

In FP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und oder styrolhaltigem Copolymer und Mönophosphaten als Flammschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseiteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen off nicht ausreichend.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen mit ausgezeichneter Spannungsrißbeständigkeit herstellen lassen wenn eine Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung zugesetzt wird. Eine besonders höhe Spannungsrißbeständigkeit wird erreicht, wenn das Gewichtsverhältnis von Monophosphorverbindung zu oligomerer Phosphorverbindung im Bereich 90:10 bis 10:90 liegt. Diese Formmassen eignen sich insbesondere zur Herstellung dünnwandiger Forinteile (Datentechnik-Gehäuseteile), wo höhe Verarbeitungstemperaturen und - Drücke zu einer erheblichen Belastung des eingesetzten Materials führen.

Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus

A) 40 bis 98 Gew.-Teilen, verzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew - Teile, eines Vinyl-Copolymerisats aus

35

- B.1) 50 bis 98. verzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, a-Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen. Co-Ca-Alkylmethacrylaten, Co-Ca-Alkylaerylaten oder Mischungen daraus und
- B.2) 50 bis 2. vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C--C_s-Alkylmethacrylaten C--C_s-Alkylacrylaten Maleinsäureanhydrid. N-substituierten Maleinimiden und Misschungen daraus.
- C) 0.5 bis 40 Gewi-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gewi-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gewi-Teilen eines Pfrobfpolymerisats.
- D) 0.5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 18 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - D.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer Monophosphoiverbindung der Formel (I)

R' R' und R unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls nalogeniertes C.-C.-Alkyl, C.-C -- Aryl öder C - C -- Aralkyl

O oder 1 und

O oder 1 bedeuten und

D 2) 90 bis 10 Gew.-%. vorzugsweise 88 bis 50. insbesondere 86 bis 60. ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew -° (bezogen auf die Gesamtmenge D) einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

> $R^{4} - (0)_{n} - P - (0)_{n} - R^{7}$ $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{n} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{n}$ $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{n}$ (II)

worin

n

5

10

15

20

25

30

35

40

45

 \mathbb{R}^4 . \mathbb{R}^5 . \mathbb{R}^6 \mathbb{R}^7 unabhängig voneinander C+-C3-Alkyl, C3-CL-Cycloalkyl, C4-C+3-Aryl oder C2-

C. .- Aralkyl. unabhängig voneinander 0 oder 1.

Ν

1 bis 5 und

Χ einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen

bedeuten.

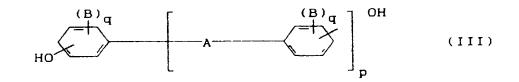
und

E) 0.05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0.1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0.1 bis 0.5 Gew.-Teilen eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmeser von 0.05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1.2 bis 2.3 g cm³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-° o.

Die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E ergibt 100.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III)



worin

eine Einfachbindung, C1-C5-Alkylen, C2-C5-Alkyliden, C5-C6-Cycloalkyliden, -S- oder -SO2-, Α

В Chlor, Brom

0. 1 oder 2 und q

1 oder 0 sind

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV).

55

worm

10

15

30

15

Ri und Ri unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C--C₁-Alkyl,

C+-C4-Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R¹⁰ und R¹¹ für jedes Z individuell wählbar, unabhångig voneinander Wasserstoff oder Cr-C_n-Alkyl und

Z Köhlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R¹³ und R¹¹ gleichzeitig Alkyl bedeuten

Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohekan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan. 2.2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1.1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan

Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren,
hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an
bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol p-tert.-Butylphenol oder 2.4.6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1.3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Monoaikylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472 2 (Le A 23 654), wie 3.5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol), p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3.5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3.5-Dimethylheptyl)-phenol.

Die Menge an Ketrenabbrechern heträgt im allgerneinen zwischen 0.5 und 10 Mol-%, hezogen auf die Summe der jeweis eingesetzten Diphenole der Förmeln (III) und oder (IV).

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbenate A haben mittlere Molekulargewichte (Mw. Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 30 000

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0.05 bis 2 Mol-°», bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen. z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Beverzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenel-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenel A mit bis zu 15 Met-% hooggen auf die Met-Summen an Dulb, n. bis die 2.22P v. 3.524 bis ein die

Komponente B

Erfindungsgemäß einsetzbare Viriyl-Copolymerisate gemäß komponente B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Styrol. α -Methylstyrol und oder keinsubstituierten Styrolen C+-C $_2$ -Alkylmethacrylat. C -C $_3$ -Alkylacrylat(B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe: Acrylnitril, Methacrylnitril. C+-C $_3$ -Alkylmethacrylat. C+-C $_3$ -Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid und oder N-substituiertem Maleinimid (B.2).

C+-C_a-Alkylacrylate bzw. C+-C_a-Akylmethacrylate sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester. Als besonders bevorzugter Methacrylsäureester wird Methylmethacrylat genannt.

Thermoplastische Copolymerisate mit einer Zusammensetzung gemäß Komponente Bikönnen bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente C als Nebenprodukte entstehen, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden. Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat Bibezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation nicht mit ein:

Die Copolymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Die thermoplastischen Oppolymerisate B enthalten 50 bis 98, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-Teile B 1 und 50 bis 2, vorzugsweise 40 bis 5 Gew.-Teile B 2.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind soliche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte $M_{\rm w}$ - (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungsmittelpolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt zwischen 5 und 25 Gew.-%.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel M_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000 Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0.3 bis 0.9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Anstelle von Styrol können die Vinylcopolymerisate B auch kernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol, und andere substituierte Styrole wie α -Methylstyrol enthalten.

Komponente C

40

55

Die Pfropfpolymerisate C) umfassen z.B. Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14.1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393 - 406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C) sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C) umfassen Pfropfpolymerisate aus:

- C.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teile, einer Mischung aus
- C.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und
- C.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril Cr-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, Cr-C₅-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, Cr-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2) 5 bis 95, verzugsweise 20 bis 70. Gewi-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -101 C.

Beverzügte Pfrepfpelymerisate C) sind 2 B mit Styrol und oder Acrylnitril und eder (Meth-)Acrylsäureal-kylestern gepfrepfte Physbutadiene. Butadien Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke, din. Cepelymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- eder Methacrylsäurealkylestern. Vinylacetat. Acryintril. Styrol und oder Alkylstyrolen gepfrepfte Polybutadiene. Butadien Styrol- oder Butadien Acrylnitril-Cpolymerisate. Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie 2 B in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders beverzugte Polymerisate C) sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymensate C) sind Pfropfpolymensate, die durch Pfropfreaktion von

I. 10 bis 70. vorzugsweise 15 bis 50. insbesondere 20 bis 40 Gew.-°. bezogen auf Pfropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70. vorzugsweise 15 bis 50. insbesondere 20 bis 40 Gew.-°. cines Gemisches aus 10 bis 50. vorzugsweise 20 bis 35. Gew.-°. bezogen auf Gemisch, Acrylnitrii oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90. vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-°. bezogen auf Gemisch Styrol auf

II 30 bis 90. vorzugsweise 50 bis 85. insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II Butadienresten als Pfropfgrundlage erhältlich sind

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-3 (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0.15 dis 0.55 und der mittlere Teilchendurchmesser die des Pfropfpolymerisats c) 0.05 bis 2, vorzugsweise 0.1 bis 0.6 μm. betragen.

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit It bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

Die Pfropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-°. bezogen auf II. Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomerer, wie Styrol. Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat Ethylacrylat, Methylmethacrylat). Vinylester und oder Vinylether enthalten. Die beverzugte Pfropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfrepft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisation C) auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomeren in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos

Die mittlere Teilchengröße die ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders beverzugte Pfropfpolymerisate C) sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

25

:5

- (a) 20 tils 90 Gewi-Schedager auf C). Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur driter -20° C als Ptroptgrundlage und
- der 10 bis 80 Gewi-%. Bezogen auf Cill mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch eingesättigten Moneimeren, dessen bzwilderen in Abwesenheit von allentstandenen Homo- bzw. Ocholymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfropfmonomere

Die Adryfatkautschuke (a) der Polymerisate C) sind vorzugsweise Polymerisate aus Adryfsäurealkylestern gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Adryfsäureestern gehören C--C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester. Halogenalkylester vorzugsweise Halogen-C--C--alkylester, wie Chlorethyladrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Verrietzung können Menemere mit mehr als einer getymer derhauer Dereit kielle. Die der

wikt de liter, vertebrunge® wie De vertiesen, biend all das naben Than, bei spinat und Dat vernhaut. Bevorzugte vernetzende Menomere sind Allymethacry at. Ethylengrykoldmethacry at. Diailylphthalatiese wie versiese versiesen versiesen. Diailylphthalatiese wie versiesen versi

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat. Triallylisocyanurat. Trivinylcyanurat. Triacrylcylhexahydro-s-triazin. Triallylbenzole

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0.02 bis 5. insbesondere 0.05 bis 2 Gewi-fis. bezogen auf Pfropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage (a) zu beschränken

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage (a) dienen können, sind ∠.B. Acrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol. Acrylamide, Vinyl-C·-C, -alkylether. Methylmethacrylat, Butadien, Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew,-°, aufweisen.

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik Lund II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat E) zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Pfropfpolymerisat C) besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60. vorzugsweise von 30 bis 45 Gew -° .

Kompon∈nte D

25

30

35

40

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer ofigomeren Phosphorverbindung D.2). Komponente D.1) stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar

 $\begin{array}{c}
0 \\
\parallel \\
R^{1}-(0)_{n}-P^{-}(0)_{n}-R^{2} \\
\downarrow \\
(0)_{m} \\
\parallel \\
R^{3}
\end{array} (I),$

in der Formel bedeuten

Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

m O oder 1 und n O oder 1.

Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.1) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12 1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R' bis R³ umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Chlorethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl und Pentabromphenyl, Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl, Chlor und oder Brom substituiertes Phenyl.

Bevorzugte Phosphorverbindungen D 1) (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate. Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester. Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente D.2) stellt eine oligomere Phosphorverbindung der Formel (II) dar.

$$R^{4}-(0)_{n}-P - (0)_{n}-P - (0)_{n}-R^{7}$$

$$(11)_{n} = (0)_{n} = (0)_{n}$$

$$(0)_{n} = (0)_{n}$$

$$(0)_{n} = (0)_{n}$$

$$(0)_{n} = (0)_{n}$$

In der Formel bedeuten R^k , R^k , R^k , R^k unabhängig voneinander C_1 - C_2 -Alkyl, C_3 - C_4 -Cycloalkyl, C_4 - C_{12} -Aryl oder C_7 - C_{11} -Aralkyl, bevorzugt sind C_4 - C_{12} -Aryl oder C_7 - C_{11} -Aralkyl. Die aromatischen Gruppen R^4 , R^4 , R^4 und R^2 können ihrerseits mit Halogen- oder Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie auch die bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z.B. Bisphenoi A, Resercin oder Hydrochinon oder auch die chlorierten oder bromierten Derivate davon.

n in der Formel (II) kann urlabhängig voneinander 0 eder 1 sein, vorzugsweisc ist nigleich 1.

N kann Werte zwischen 1 und 5. vorzugsweise zwischen 1 und 2 einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente D.2) können auch Mischungen verschiedener oligomerer Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise 1 und 2.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammschutzmittel eine Mischung aus D.1) und D.2) Die Mengenverhältnisse von D.1) und D.2) sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% D.1) und 90 bis 10 Gew.-% D.2) (jeweils bezogen auf D)). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% D.1) und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60 ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% D.2).

Komponente E

171

Die fluorierten Polyorefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30 °C, in der Regel von über 100 °C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76. Gew.-°», mittlere Teilchendurchmesser d-α von 0.05 bis 1000, vorzugsweise 0.08 bis 20 μm. Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1.2 bis 2.3 g cm². Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen Hexafluorpropylen- und Ethylen Tetrafluorethylen-Copiolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl und Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 - 494; "Fluorpolymers" von Wall. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654. "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 - 1971, Band 47, Nr. 10 A. Oktober 1970, Mc Graw-Hill. Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 - 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A. Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092)

Sie können nach bekannten Verfahren nergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation zon Teträfluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100 °C. (Nähere Einzelheiten s. z.B. USPatent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1.2 und 2.3 g cm², die mittlere Teilchengröße zwischen 0.05 und 1000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugten fluorierten Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilebendurenmesser um 0.05 bis 20 gm., der gestelles 0.08 bis 10 gm., der ein 0.04 bis

Car Hersteining - mark lago eiten Mischung aus üblind Er was duerst leie währige Emulsien dat vollings Pfropfpolymerisates C) mit mittleren Lätekteilichendurchmosser von 0.05 bis 2 zm. insbesondere 0.1 mil 0.6 zm. mit leiner Frankricht und Titligen Erstein von Titligen Erstein von Einstellung zu Frankricht und Frankrich

Tetrafluerethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gewinsbesondere von 50 bis 60 Gewinsbesondere von 50 bis 50 Gewinsbesondere von 30 bis 45 Gewinsbesondere von 50 bis 50 Gewinsbesondere von 30 bis 45 Gewinsbesondere von 50 Gewinsbesondere von 50 bis 60 Gewinsbesondere von 50 Gewinsbesondere

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Ariteil des Pfropfpolymerisats für die köagulierte Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen nicht mit ein.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat Cilitum Tetrafluorethylenpolymerisat E) bei 95.5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise kcaguliert, beispielsweise durch Sprühtreicknen. Gefriertrecknung oder Koagulation mittels Zusatz von anerganischen bder erganischen Salzen. Säuren. Basen oder erganischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen. Ketonen, verzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60. vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstarkungsstöffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer. Silikate, Quarz. Talkum, Titandioxid. Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren. Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen. Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzertrudiert, wobei die Komponente E) verzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A bis E sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel und oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzeompoundiert oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente C eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20 °C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergesteilt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Bescinders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

50 Beispiele

Komponente A

Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in Methylenchlorid bei 25 °C und einer Konzentration von 0,5 g 100 ml.

Kömponente B

Styrol Acrylmitril-Copolymensat mit onem Styrol Acrylmitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 55 dl.g. (Messung in Dimethylformamid bei 20:10).

Komponente C.

Pfroefpelymerisat von 45 Gewi-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72.28 auf 55 Gewi-Teile teilchenfürmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser die = 0.4 µm), hergestellt durch Emulsionspolymerisation

Komponente D

- D.1) Triphenylphosphat (Disflamolle: TP der Firma Bayer AG)
- D.2) m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyroflex RDP der Firma Akzo)

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß. C) in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat. C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gewiche zu 10 Gewiche. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gewiche, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0.05 und 0.5 um. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gewichen der mittleren Later-teilchendurchmesser von 0.4 um.

Herstellung von E

4, 5

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats C) vermischt und mit 1.8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO4 - (Bittersal2) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis Elerfolgte auf einem 3-l-Innenkneter. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 Elbei 260 °C hergestellt.

Das Spannungsrißverhalten wurde an Stäben der Abmessung 80x10x4 mm. Massetemperatur 260°C untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.-° bild und 40 Vol.-° bisopropanolitzerwendet. Die Probekforper wurden mittels einer Kreisbogenschablene vorgedehnt (Vordehnung 2.4 ° bund bei Zimmertemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Expositionszeit im Testmedium beurteilt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Vergleichsbeispiele 1 und 8 mit der reinen Komponente D.2) bzw. D.1) deutlich geringere Spannungsrißbeständigkeiten besitzen als die erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 7.

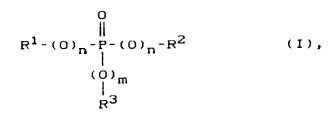
Tabelle

Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

10	Beispiel	A	В	Kompo C (Gew	nente D.1 7Te:	D.2	E	Bruch bei c _x = 2,4 % [min]
	1 (Vgl.)	67	10	7,5	_	10	3,5	3,4
15	2	67	10	7,5	1	9	3,5	3,5
	3	67	10	7,5	1,5	8,5	3,5	4,7
	4	67	10	7,5	2	8	3,5	5,6
20	5	67	10	7,5	3	7	3,5	4,7
	6	67	10	7,5	4	6	3,5	4,3
25	7	67	10	7,5	5	5	3,5	3,4
	8 (Vgl.)	67	10	7,5	10	-	3,5	2,5

Patentansprüche

- 1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend
 - A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,
 - B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisats
 - C) 0.5 bis 40 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats.
 - D) 0.5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus
 - D.1) 10 bis 90 Gew.-%. bezogen auf D), einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



worin

R', R' und R' unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_7 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{29} -Aryl oder C_7 - C_{-2} -Aralkyl,

m O oder 1 und

O oder 1 bedeuten und

D 2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf D), einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

55

30

35

40

45

$$R^{4}-(0)_{n}-P - (0)_{n}-R^{7} - (0)_{n}-R^{7}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & & \\ | & & &$$

worin

R¹, R², R³, R³ unabhängig voneinander Co-C₂-Alkyt, Co-Co-Cycloalkyt, Co-Co-Aryt oder Co-C₃-Aralkyt,

n unathängig voneinander 0 oder 1.

N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rost mit 6 bis 30 C-Atomen

bedeuten.

111

15

20

10

E) 0.05 bis 5 Gew-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmeser von 0.05 bis 1000 μm, einer Dichte von 1.2 bis 2.3 g cm² und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-°».

- 2. Formmassen gemäß Anspruch 1. enthaltend 50 bis 95 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.
- 3. Formmassen gemäß Anspruch 1. enthaltend Pfropfpolymerisate C) hergestellt durch Copolymerisation von

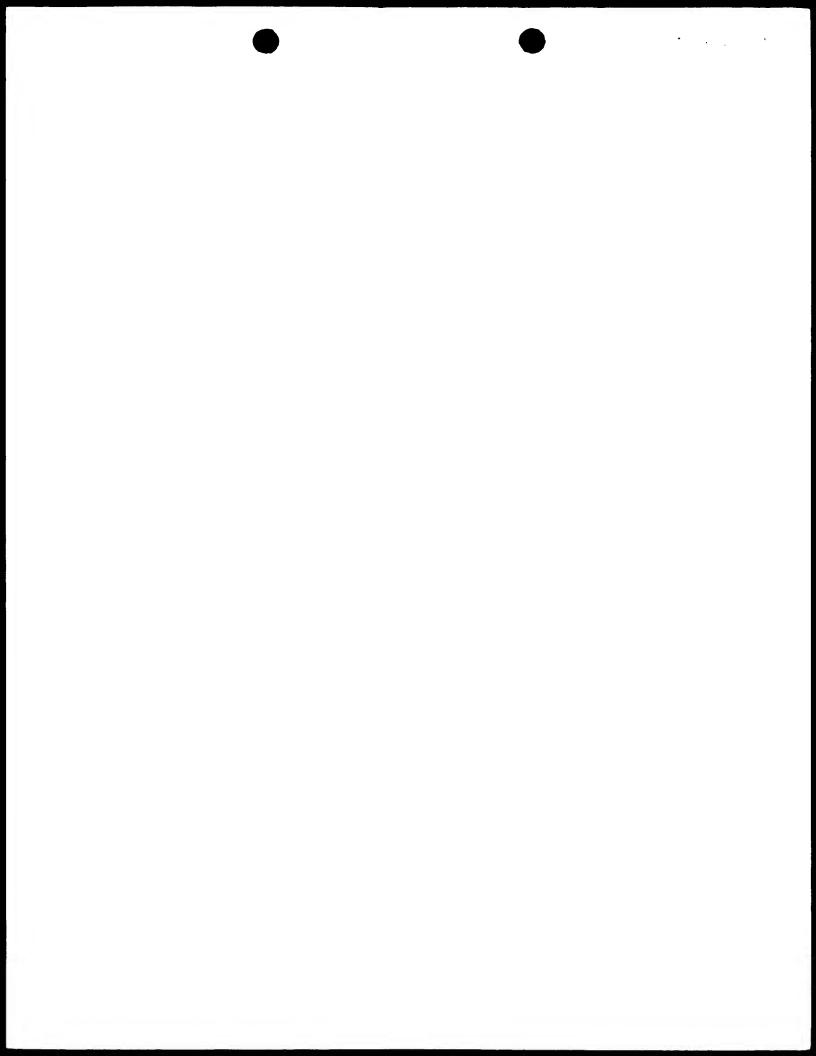
5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus

50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_2 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_3 -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril. Methacrylnitril. C+-C_s-Alkylmethacrylat, C+-C_s-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid. C+-C_s-alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf

5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10 °C.

- 4. Formmassen gemäß Anspruch 4. enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.
 - 5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Komponente D in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung D.1) und einer oligomeren Phosphorverbindung D.2).
- 6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D) eine Mischung aus 12 bis 40 Gewissen D 1) und 60 bis 88 Gewissen D 2)
 - 7. Firmmassen gemäß Anspruch 1, erithaltend als Komponente D 1) Triphenylphosphat
- 45 8. Formmassen gemåß Anspruch 1, enthaltend als Komponente D.2) ein oligomeres Phosphat, bei dem R⁴, R., R⁶ und R⁷ Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.
 - 9. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleiermittel und Antistatika





Europäisches Patentamt **European Patent Office** Office européen des brevets



Veräffentlichungsnummer: 0 640 655 A3

 \odot

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (iii) Anmeldenummer: 94112738.3
- Anmeldetag: 16.08.94

(1) Int CL^b C08L 69/00, C08K 5 51, (C08L69 00,25:02,51:04,27:12, 85:02)

- (R) Priorität: **26.08.93 DE 4328656**
- 😥 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 01.03.95 Patentblatt 95/09
- 😣 Benannte Vertragsstaaten: DE ES FR GB IT NL
- 🗐 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 24.05.95 Patentblatt 95/21
- Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

Erfinder: Eckel, Thomas, Dr.

Pfauenstrasse 51

D-41540 Dormagen (DE)

Erfinder: Wittmann, Dieter, Dr.

Wolfskaul 4

D-51061 Köln (DE)

Erfinder: Öller, Manfred, Dr.

Ringofenweg 60

D-47809 Krefeld (DE)

Erfinder: Alberts, Heinrich, Dr.

Schulstrasse 1a

D-51519 Odenthal (DE)

- 🗐 Flammwidrige, spannungsrissbeständige Polycarbonat-ABS-Formmassen.
- $\widehat{\ensuremath{{\mbox{${}\mathfrak{S}}$}}}$ Flammwidrig, thermoplastische Formmassen enthaltend
 - A) 40 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats.
 - B) 3 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcoplymerisats
 - C) 0.5 bis 40 Gew.-Teile eines Propfpolymerisats.
 - D) 0.5 bis 20 Gew -Teile einer Mischung aus
 - D 1) 10 bis 90 Gewi-%, bezogen auf D), einer Monophospherverbindung der Formel (I)

$$R^{1}-(0)_{n}-P^{-}(0)_{n}-R^{2}$$

(I),

$$R^{4} - (0)_{n} - P - (0)_{n} - R^{7}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ R^{5} \end{pmatrix}_{N}$$

$$(0)_{n} - R^{7}$$

$$(11)$$

E) 0.05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0.05 bis 1000 µm. einer Dichte von 1.2 bis 2.3 g m² ubd einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew -°o.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 94 11 2738

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrufft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
D,A	EP-A-0 363 608 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Seite 4, Zeile 10 - Zeile 33; Ansprüche 1-14 *	1-10	C08L69/00 C08K5/51 //(C08L69/00, 25:02,51:04,		
P, A	EP-A-0 594 021 (BAYER AG) * Ansprüche 1-10 *	1-10	27:12,85:02)		
D,A	DATABASE WPI Week 8726, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-002821 & JP-A-59 202 240 (DAIHACHI KAGAKU KOG KK) * Zusammenfassung *	1,2,5			
A	EP-A-0 491 986 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Ansprüche 1-3 *	1,2,5-8			
D.A	EP-A-0 174 493 (BAYER AG)				

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08L C08K

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

100 nesonderer Bedeutung ausem betrachteb 3 - von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie 4 - technologischer Hintergrund O Inichtschriftliche Öffenbarung P o Zwischenliteratur

cheres Platentookument in a redoch emhamin der han homeidedatum errottentischt worden ist. Die nider Anmeldung angeführtes Dokument aus andern Grunden angeführtes Dokument

& . Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

